

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-13073

(43)公開日 平成5年(1993)1月22日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/06	V	9270-4K		
C 2 3 F 11/06		7179-4K		
H 0 1 M 4/62	C	8520-4K		
6/06	B	7308-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平3-189232	(71)出願人	000005810 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号
(22)出願日	平成3年(1991)7月2日	(72)発明者	渡辺 光俊 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(72)発明者	石内 博 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(74)代理人	弁理士 三輪 鐵雄

(54)【発明の名称】 アルカリ電池

(57)【要約】

【目的】 負極活物質として亜鉛を用いるアルカリ電池において、亜鉛の腐食を抑制し、亜鉛からの水素ガスの発生を抑制する。

【構成】 亜鉛の腐食抑制剤として、水酸化リチウムなどのリチウム塩を電解液に添加する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極活物質として亜鉛を用いるアルカリ電池において、亜鉛の腐食抑制剤としてリチウム塩を電解液を添加したことを特徴とするアルカリ電池。

【請求項2】 リチウム塩が水酸化リチウムで、その添加量が亜鉛に対して0.05～10重量%である請求項1記載のアルカリ電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は負極活物質として亜鉛を用いるアルカリ電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】負極活物質として亜鉛を用いるアルカリ電池では、亜鉛の腐食による水素ガスの発生を抑制するために、亜鉛粒子の表面を水銀でアマルガム化することが行われていた。そして、その水銀量は、亜鉛に対する腐食抑制効果を重視して、多い場合、アマルガム化率（汞化率）で10重量%近くにまで達していた（たとえば、「新しい電池」、東京電機大学出版局発行、昭和53年、第42頁）。

【0003】しかしながら、最近では水銀による環境汚染が問題になり、アマルガム化率を減少させることが要求されている。

【0004】そのため、水銀に代えて、インジウム、鉛、ガリウム、アルミニウム、ビスマスなどを亜鉛に添加して、亜鉛と合金化することによって亜鉛の腐食を抑制することが検討され、現在では、アマルガム化率を0.10～0.15重量%程度にまで低減できるようになってきた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、今後、無水銀化していくためには、これまで提案されてきた添加金属だけでは充分といえず、また、従来から腐食抑制剤として提案されているラクトニトリルやカルバゾールなどの有機系インヒビターも、十分な効果を持つものがなく、無水銀化のための有効な手段となっていないのが現状である。

【0006】したがって、本発明は、負極活物質として亜鉛を用いるアルカリ電池を無水銀化していくにあたって生じる問題点を解決し、環境汚染を引き起こすことなく、亜鉛の腐食を抑制して、亜鉛からの水素ガスの発生を抑制することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、亜鉛の腐食抑制剤としてリチウム塩を電解液に添加することによって、上記目的を達成したものである。

【0008】リチウム塩としては、たとえば、水酸化リチウム、炭酸リチウム、リン酸リチウム、ケイ酸リチウムなどが用いられる。特に水酸化リチウムは、OH<sup>-</sup>が電池に悪影響を及ぼさないので、本発明におけるリチウ

ム塩として好適に用いられる。

【0009】上記のリチウム塩は、電解液に添加すると、電解液中に溶解してリチウムイオンとして存在するようになる。

【0010】電解液中のリチウムイオンが亜鉛の腐食を抑制し、亜鉛からの水素ガスの発生を抑制する理由は、現在のところ必ずしも明確ではないが、リチウムイオンが亜鉛イオンの溶出を抑制し、それによって亜鉛からの水素ガスの発生を抑制するものと考えられる。

【0011】リチウム塩の電解液への添加量としては、亜鉛に対して0.05～10重量%、特に0.1～5重量%が好ましい。

【0012】リチウム塩の電解液への添加量が亜鉛に対して0.05重量%より少ない場合は、亜鉛の腐食を抑制して亜鉛からの水素ガスの発生を抑制する効果が十分に発揮されず、またリチウム塩の電解液への添加量が亜鉛に対して10重量%より多くなると、リチウムイオンが二酸化マンガンの正極活物質の表面に吸着して、放電特性を低下させるおそれがある。

20 【0013】本発明においては、上記のようにリチウム塩を電解液に添加して亜鉛の腐食抑制剤として用いることに特徴があるが、それ以外は従来と同様の構成を採用することができる。

【0014】たとえば、負極活物質としての亜鉛には、亜鉛にインジウム、鉛、ガリウム、アルミニウム、ビスマスなどを添加したものを用いることができるし、正極活物質としては、たとえば二酸化マンガンを添加することができる。また、電解液としては、水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリ水溶液を用いることができるし、電解液中に酸化亜鉛を添加しておくこともできる。

## 【0015】

【実施例】つぎに、実施例をあげて本発明をより具体的に説明する。なお、実施例に先立ち、実用電池にすることなく、水酸化リチウムを各種添加量で添加した電解液に亜鉛を浸漬して、水酸化リチウムの添加による亜鉛の腐食抑制効果を調べた結果を実験例1として示す。このような実験例1は、実用電池にした場合の他の構成要件による影響を避け、水酸化リチウムの添加による亜鉛の腐食抑制効果を正確に把握するためのものである。

## 【0016】実験例1

電解液として使用する酸化亜鉛を飽和させた35重量%水酸化カリウム水溶液に水酸化リチウムを各種の添加量で添加し、その中に亜鉛粉末（鉛500ppm含有）を45℃で30日間浸漬し、その間に発生した水素ガス量を測定した。その結果を表1に示す。

【0017】上記における亜鉛量は3.5gで、上記水酸化カリウム水溶液量は2mlであり、これらは単3形電池に充填する亜鉛量および注入する電解液量と同量である。

【0018】また、表1には、水銀を含まない亜鉛（ただし、鉛500ppm含有）を用い、リチウム塩やその他の腐食抑制剤をまったく添加していない場合（無添加）および亜鉛としてアマルガム化率0.15重量%のアマルガム化亜鉛を用い、腐食抑制剤を添加しなかった\*

\*場合（従来亜鉛）について、同様に水素ガスの発生量を調べた結果を併せて示す。

【0019】

【表1】

水酸化リチウムの添加量 (亜鉛に対する重量%)	水素ガス発生量 ( $\mu\text{l/g}$ )
0.01	180
0.05	110
0.1	90
0.2	75
1	75
5	75
10	80
無添加	250
従来亜鉛	70

【0020】表1に示すように、水酸化リチウムの添加によって水素ガスの発生量が減少し、水酸化リチウムの添加量が0.05～10重量%の場合に好ましい結果が得られる。特に水酸化リチウムの添加量が0.1重量%以上で好ましい結果が得られる。

【0021】実施例1～6

水酸化リチウムを電解液に添加し、図1に示す構造の単3形アルカリ電池を作製して、その10 $\Omega$ 放電（終止電圧0.9V）での放電持続時間を調べた。その結果を表2に示す。

【0022】図1に示す電池について説明すると、図中、1は正極合剤であり、この正極合剤1は二酸化マンガンを正極活物質とし、これに導電助剤としてのりん状黒鉛とバインダーとしてのポリアクリル酸ソーダを加えて混合した合剤をリング状に成形して、端子付きの正極缶2内に挿入したものである。

【0023】3はセパレータであり、4はペースト状亜鉛からなる負極剤である。この負極剤4は、鉛を500ppm含有した粒度35～200メッシュの亜鉛粉末60重量部とポリアクリル酸ソーダ2重量部を乾式混合した後、腐食抑制剤として水酸化リチウムを添加した電解※

※液（酸化亜鉛を飽和させた35重量%水酸化カリウム水溶液）38重量部を加えて攪拌し、ゲル化させてペースト状に調製したものである。

【0024】5は負極集電体、6は封口体、7は金属ワッシャ、8は樹脂ワッシャ、9は絶縁キャップ、10は負極端子板、11は樹脂外装体である。

【0025】この電池における亜鉛の充填量は3.5gで、電解液量は2mlであり、水酸化リチウムの添加量は、亜鉛に対して実施例1では0.05重量%、実施例2では0.1重量%、実施例3では0.2重量%、実施例4では1重量%、実施例5では5重量%、実施例6では10重量%である。

【0026】比較例1

水酸化リチウムを添加しなかったほかは、実施例1と同様にして単3形アルカリ電池を作製した。つまり、この比較例1の電池の亜鉛は実施例1の場合と同様に水銀を含んでいない。

【0027】この比較例1の電池について実施例1～6と同様に放電持続時間を調べた結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

電池	水酸化リチウムの添加量 (亜鉛に対する重量%)	放電持続時間 (時間)
実施例1	0.05	18.5
実施例2	0.1	18.5
実施例3	0.2	18.2
実施例4	1	17.8
実施例5	5	17.5
実施例6	10	16.5
比較例1	0	17.5

【0029】表2に示すように、水酸化リチウムの添加量の増加に伴って放電持続時間が減少したが、10重量%程度でも実用可能であった。

【0030】この表2に示す放電特性と表1に示す水素ガスの発生抑制効果を考え併せると、水酸化リチウムの電解液への添加量は亜鉛に対して0.1～5重量%の範囲が特に好ましいと考えられる。

【0031】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、亜鉛の腐食抑制剤としてリチウム塩を電解液に添加すること＊

＊によって、亜鉛の腐食を抑制し、水素ガスの発生を抑制することができた。

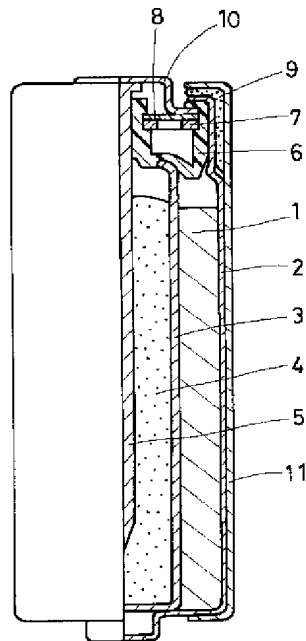
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るアルカリ電池の一例を示す部分断面図である。

【符号の説明】

- 20 1 正極合剤  
3 セパレータ  
4 負極剤

【図1】



**PAT-NO:** JP405013073A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 05013073 A  
**TITLE:** ALKALINE BATTERY  
**PUBN-DATE:** January 22, 1993

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
WATANABE, MITSUTOSHI	
ISHIUCHI, HIROSHI	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
HITACHI MAXELL LTD	N/A

**APPL-NO:** JP03189232  
**APPL-DATE:** July 2, 1991

**INT-CL (IPC):** H01M004/06 , C23F011/06 ,  
H01M004/62 , H01M006/06

**ABSTRACT:**

PURPOSE: To restrain the corrosion of zinc, and hydrogen gas generation therefrom by adding the predetermined weight percentage of lithium salt as lithium hydroxide to electrolytic liquid as a corrosion inhibitor for zinc used as a negative electrode active material.

CONSTITUTION: As a corrosion inhibitor for zinc

in a negative electrode material 4 comprising paste zinc as a negative electrode active material, 0.05 to 10wt.% of lithium salt such as lithium hydroxide and lithium carbonate is added to the zinc. In the case of the lithium hydroxide, OH<sup>-</sup> has particularly no adverse effect on a battery and dissolves into electrolytic liquid to exist as a lithium ion. A positive electrode compound 1 contains manganese dioxide as a positive electrode active material, and is inserted in a positive electrode can 2 after added with crystalline graphite as a conductive assistant and a binder. The compound 1 thereby constitutes the battery, together with a separator 3, a negative electrode current collector 5 and the like. According to this construction, state free from mercury can be attained and the corrosion of the zinc can be restrained. Also, hydrogen gas generation from the zinc can be restrained.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio